

COPY

A1

# DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

(21)

N° 76 01653

(54) Dérivés du benzotriazole et du benzimidazole utilisables comme passivants de métaux.

(51) Classification internationale (Int. Cl.<sup>2</sup>). C 07 D 235/02, 249/16, 403/12;

C 23 F 11/10.

(22) Date de dépôt ..... 22 janvier 1976, à 14 h 30 mn.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : *Demande de brevet déposée en Grande-Bretagne le 23 janvier 1975, n. 2.929/1975 au nom de la demanderesse.*

(41) Date de la mise à la disposition du  
public de la demande ..... B.O.P.I. — «Listes» n. 34 du 20-8-1976.

(71) Déposant : Société dite : CIBA-GEIGY AG., résidant en Suisse.

(72) Invention de :

(73) Titulaire : *Idem* (71)

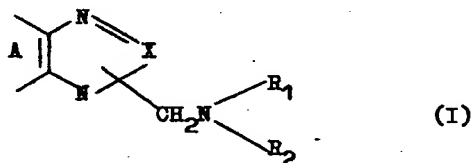
(74) Mandataire : Cabinet Casanova et Akerman.

La présente invention concerne des additifs pour fluides fonctionnels, plus particulièrement des dérivés du benzotriazole et du benzimidazol utilisables pour la passivation de métaux.

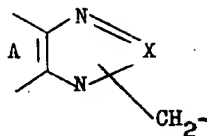
Le benzotriazole et ses dérivés sont connus depuis de nombreuses années comme étant d'efficaces passivants pour les métaux, en particulier pour le cuivre, pouvant être utilisés avec une grande variété de substrats. Mais le benzotriazole et nombre de ses dérivés ont cependant une utilisation limitée par suite de leur médiocre solubilité, en particulier dans les huiles minérales.

Or la Demanderesse a trouvé de nouveaux dérivés du benzotriazole qui associent une meilleure solubilité dans une large gamme de fluides fonctionnels, comprenant aussi bien des milieux aqueux que huileux, à un haut degré de passivation des métaux.

Ces nouveaux composés sont caractérisés par la formule suivante :



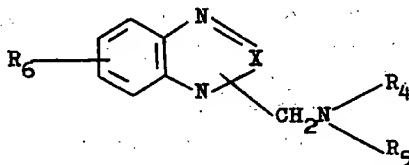
dans laquelle X représente N ou CR, R étant l'hydrogène ou un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , A un radical benzénique ou naphthalénique, sans substituants ou substitué par un ou plusieurs radicaux alkyles en  $C_1-C_{12}$ , en particulier en  $C_1-C_4$ , ou aralkyles en  $C_7-C_9$ , en particulier le radical  $\alpha, \alpha$ -diméthylbenzyle, et  $R_1$  et  $R_2$ , identiques ou différents, sont chacun un radical  $R_3O[(alkylène)O]_x-(alkylène)$ ,  $R_3$  étant l'hydrogène ou un radical alkyle en  $C_1-C_{20}$ , "alkylène" une chaîne alkylène droite ou ramifiée en  $C_2$  ou  $C_3$  et x le nombre 0, 1, 2, 3 ou 4; un radical alcényle en  $C_2-C_{20}$  ou un radical cyanoalkyle en  $C_2-C_5$ ; ou bien  $R_1$  a la signification ci-dessus et  $R_2$  est l'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_{20}$ , aryle en  $C_6-C_{10}$ , cycloalkyle en  $C_5-C_{12}$  ou aralkyle en  $C_7-C_9$  ou encore un radical hétérocyclique ou un radical



(II)

5 A et X ayant les significations ci-dessus.

Cette invention comprend aussi une modification des composés de formule I, à savoir les composés de formule



(IA)

10

dans laquelle X a la signification précédente, étant cependant de préférence un atome d'azote, et  $R_4$  et  $R_5$ , qui peuvent être  
15 identiques ou différents, sont chacun un radical alkyle en  $C_1-C_{20}$ , aryle en  $C_6-C_{10}$ , cycloalkyle en  $C_5-C_{12}$ , aralkyle en  $C_7-C_9$  ou un radical hétérocyclique, et  $R_6$  est un radical aralkyle en  $C_7-C_9$ , de préférence le radical  $\alpha, \alpha$ -diméthylbenzyle.

Les composés de formule I sont des bases de Mannich  
20 et les produits préférés sont en premier lieu ceux dans lesquels X est un atome d'azote et le radical A un radical benzénique, ainsi que les composés de formule IA définis ci-dessus.

De plus, il est préférable que le substituant de l'atome d'azote des composés de formule I constitue une fonction polaire, et en particulier que l'un au moins des radicaux  
25  $R_1$  et  $R_2$ , et de préférence chacun d'eux, soit un radical  $R_3O[alkylène]O]_x-(alkylène)$ ,  $R_3$  ayant la signification précédente et étant de préférence l'hydrogène, et x étant de préférence nul.

30 Si X est un groupe C-R et R un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , R sera de préférence le radical méthyle.

Si A est un radical benzénique ou naphthalénique substitué, ce sera de préférence un radical benzénique et les substituants seront de préférence des groupes alkyles pouvant  
35 avoir de 1 à 4 atomes de carbone, en particulier le groupe méthyle, ou bien des groupes aralkyles, en particulier le groupe  $\alpha, \alpha$ -diméthylbenzyle.

Si  $R_1$  et/ou  $R_2$  sont des radicaux alcényles, ils auront de préférence de 3 à 20 atomes de carbone et ce seront par exemple des groupes allyle, butényle, octényle, décényle, dodécényle, tétradécényle ou octadécényle (oléyle).

- 5 Si  $R_1$  et/ou  $R_2$  sont des radicaux  $R_3O[(\text{alkylène})O]_x$ - (alkylène), des exemples préférés sont ceux dans lesquels  $R_3$  est l'hydrogène ou un radical alkyle en  $C_1$ - $C_{18}$ , en particulier en  $C_1$ - $C_8$ , par exemple les radicaux hydroxyéthyle, méthoxyéthyle, n-butoxyéthyle, méthoxyéthoxyéthyle, n-butoxyéthoxyéthyle, n-octyloxypropyloxy, tandis que des radicaux
- 10 cyanoalkyles préférés pour  $R_1$  et/ou  $R_2$  sont les radicaux cyanométhyle et cyanoéthyle.

- Si  $R_1$  a l'une ou l'autre des significations précédentes,  $R_2$  peut être différent, c'est-à-dire être l'hydrogène
- 15 ou bien un radical alkyle, aryle, cycloalkyle, aralkyle, un radical hétérocyclique ou un radical de formule II dans lequel A et X auront avantageusement les significations respectives préférées indiquées ci-dessus.

- Si  $R_2$  est un radical alkyle, il aura de préférence
- 20 de 1 à 12 atomes de carbone, si c'est un radical aryle, ce sera de préférence un radical phényle ou naphthyle, tandis que le radical cycloalkyle  $R_2$  préféré est le radical cyclohexyle, le radical aralkyle préféré pour  $R_2$  est le radical benzyle, et les radicaux hétérocycliques préférés sont ceux de pipéridine
- 25 et de morpholine.

Les exemples préférés de radicaux  $R_4$  et  $R_5$  sont les mêmes que ceux qui ont été indiqués pour  $R_2$ .

- Néanmoins, les composés selon cette invention qui sont particulièrement préférés sont ceux de formule I dans
- 30 lesquels A est un radical benzénique non substitué ou substitué par un groupe méthyle ou diméthylbenzyle, et  $R_1$  et  $R_2$ , identiques ou différents, sont chacun un radical  $R_3O[(\text{alkylène})O]_x$ - (alkylène), ou bien  $R_1$  est un tel radical et  $R_2$  l'hydrogène ou un radical alkyle inférieur,  $R_3$  étant l'hydrogène ou un radical
- 35 alkyle inférieur, et x est de préférence nul.

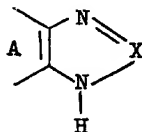
Des exemples particuliers de composés selon la présente invention sont les suivants :

1-diéthanolamin méthyl-benzotriazole

1-diéthanolaminométhyl-benzimidazole

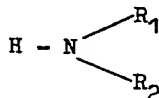
- 1-diisopropanolaminométhyl-benzotriazole
- 1-diisopropanolaminométhyl-benzimidazole
- N,N-bis(1'-benzotriazolylméthyl)éthanolamine
- N,N-bis(1'-benzimidazolylméthyl)-n-propanolamine
- 5 N,N-bis(1'-benzotriazolylméthyl)-isopropanolamine
- 1-(N-méthyl-éthanolaminométhyl)benzotriazole
- N,N-bis(1'-benzimidazolylméthyl)-3-amino-3-méthylbutanol
- N,N-bis(1'-benzimidazolylméthyl)-3-méthoxypropylamine
- 1-diallylaminométhyl-2-butyl-benzimidazole
- 10 1-(N-méthyl-éthanolaminométhyl)-2-méthylbenzimidazole
- N,N-bis(1'-benzotriazolylméthyl)éthoxyéthoxypropylamine
- N,N-bis(1'-benzimidazolylméthyl)oléylamine
- N,N-bis(1'-benzotriazolylméthyl)palmitolylamine
- N,N-bis(1'-benzotriazolylméthyl)allylamine
- 15 N,N'-bis(5- $\alpha,\alpha'$ -diméthylbenzyl-1-benzotriazolylméthyl)dodécyl-amine
- 1-(di-n-butylaminométhyl)-5-( $\alpha,\alpha'$ -diméthylbenzyl)-benzotriazole.

La présente invention comprend aussi un procédé de préparation des composés de formule I, selon lequel on fait réagir un composé de formule



(III)

- 25 A ayant la signification précédemment donnée, avec le formaldéhyde et avec une amine de formule



(IV)

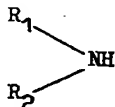
- 30 R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> ayant également les significations précédentes.

Des composés de formule III appropriés pour exécuter ce procédé sont par exemple le benzotriazole, le benzimidazole ainsi que les composés qui sont décrits dans le brevet français N° 1 415 487 , qui sont des 5-alkyl-benzotriazoles, mais le

- 35 composé III sera de préférence le benzotriazole lui-même.

Le formaldéhyde est avantageusement utilisé sous ses formes commerciales, c'est-à-dire de formaline ou de para-formaldéhyde.

Des exemples d'amines de formule IV appropriés sont des amines primaires  $R_1NH_2$ ,  $R_1$  ayant la signification précédente, ainsi que des amines secondaires de formule



$R_1$  et  $R_2$  ayant les significations précédentes.

Les proportions relatives des composés III et IV et de formaldéhyde peuvent varier suivant que l'amine de formule IV est une amine primaire ou secondaire.

Si cette amine est une amine primaire, les proportions molaires composé III : formaldéhyde : amine IV peuvent être sensiblement ou bien 2,0 : 2,0 : 1,0 ou bien 1,0 : 1,0 : 1,0, tandis que si l'amine IV est une amine secondaire, ces proportions seront de préférence sensiblement 1,0 : 1,0 : 1,0.

Ce procédé est avantageusement exécuté par chauffage de la totalité des réactifs, par exemple entre 50 et 120°C, et si l'on veut, on peut commencer par faire réagir le composé III avec le formaldéhyde pour former le dérivé N-méthylolique correspondant, que l'on fait ensuite réagir avec l'amine de formule IV.

Les bases de Mannich de formules I et IA se sont avérées associer une excellente action passivante sur les métaux avec une grande solubilité dans des fluides fonctionnels très variés.

Ainsi, la présente invention a aussi pour objet une composition comprenant un fluide fonctionnel avec, comme passivant de métaux, une proportion suffisante d'un composé selon l'invention de formules I ou IA.

De préférence, une telle composition contiendra de 0,001 à 5 % en poids du composé de formules I ou IA, par rapport à son poids total.

Des exemples de fluides fonctionnels auxquels on peut ajouter les présents composés sont des lubrifiants à base d'huiles minérales ou d'esters carboxyliques synthétiques, des fluides hydrauliques à base d'huiles minérales, d'esters de l'acide phosphorique, de mélanges aqueux d'un polyglycol et d'un éther polyglycolique, de milieux glycoliques, d'émulsions

huile dans l'eau ou eau dans l'huile, et des liquides pour le travail des métaux à base d'huiles minérales ou d'émulsions aqueuses, ainsi que des produits antigel glycoliques aqueux.

Il est particulièrement intéressant d'ajouter les présents composés à des fluides fonctionnels aqueux, par exemple des produits antigel aqueux, des fluides hydrauliques aqueux ou des liquides aqueux pour le travail des métaux, et pour ce type de fluides fonctionnels aqueux, il est préférable de choisir des composés de formule I ayant un substituant polaire sur l'atome d'azote de l'hétérocycle.

Si les compositions selon l'invention comprennent un fluide fonctionnel à base aqueuse, les substituants  $R_1$  et  $R_2$  des composés de formule I seront de préférence identiques et l'un au moins, et de préférence chacun d'eux sera un radical  $R_3O[(\text{alkylène})O]_x\text{-alkylène}$ ,  $R_3$  ayant la signification précédente, de préférence l'hydrogène, et  $x$  étant nul.

Par ailleurs, si les compositions comprennent un fluide fonctionnel à base huileuse, on donnera la préférence aux composés de formule IA comme passivants de métaux, ou bien aux composés de formule I dans lesquels  $R_1$  et  $R_2$  sont chacun un groupe non polaire tel qu'un radical alcényle ou cyanoalkyle, des composés particulièrement intéressants pour ce type de fluides étant ceux de formule IA dans lesquels  $R_4$  et  $R_5$  sont des radicaux alkyles pouvant avoir de 1 à 12 atomes de carbone.

Suivant la nature du fluide fonctionnel, les présentes compositions contiendront de préférence un ou plusieurs co-additifs.

Des exemples de co-additifs appropriés dans des fluides fonctionnels non aqueux sont des antioxydants, d'autres passivants pour métaux, des inhibiteurs de rouille et de corrosion, des corps destinés à améliorer l'indice de viscosité ou à abaisser le point d'écoulement, des agents dispersants, des détergents, ainsi que des additifs pour très hautes pressions et contre l'usure.

Des exemples d'antioxydants sont les suivants :

a) Amines aromatiques alkylées ou non et leurs mélanges, par exemple la dioctyldiphénylamine, la mono- $\alpha$ -octylphényl- $\alpha$ - ou  $\beta$ -naphthylamin, la dioctylphénouthiazin, la phényl- $\alpha$ -naphthylamine et la N,N'-di-sec-butyl-p-phénylène-diamin.

- b) Phénols comportant un encombrement stérique, par exemple le 2,6-di-tert-butyl-p-crésol, le 4,4'-bis-(2,6-diisopropyl-phénol), le 2,4,6-triisopropyl-péénol et le 2,2'-thio-bis-(4-méthyl-6-tert-butyl-phénol).
- 5 c) Phosphites d'alkyles, d'aryles ou d'alcaryles, par exemple de triphényle, de trinonyle et de diphényldécyle.
- d) Esters de l'acide thiodipropionique, par exemple le thio-dipropionate de dilauryle.
- e) Sels d'acides carbamiques et dithiophosphoriques, par exemple le diamyldithiocarbamate d'antimoine et le diamyl-dithiophosphate de zinc.
- 10 f) Sels complexes de métaux d'agents de chélation organiques, par exemple le bis(trifluoroacétate) de cuivre, le phtalocyanure de cuivre et le sel monosodique de l'ester tributylque de l'EDTA (acide éthylène-diamine-tétraacétique).
- 15 g) Antioxydants donnant des radicaux libres et leurs précurseurs, par exemple les nitroxydes etc.
- h) Combinaisons de deux antioxydants, ou plus, pris parmi les précédents, par exemple une combinaison d'une alkylamine et d'un phénol à encombrement stérique.
- 20

Des exemples de passivants de métaux sont les suivants :

- a) Pour le cuivre, par exemple le benzotriazole, le 5,5'-méthylène-bis-benzotriazole, le 4,5,6,7-tétrahydrobenzotriazole, le 2,5-dimercaptothiadiazole, la salicylidène-propylène-diamine, la salicylal-aminoguanidine, la quini-zarine etc.
- 25 b) Pour le magnésium, par exemple des pyridylamines.
- c) Pour le plomb, par exemple l'acide sébacique, le gallate de propyle et la quinazarine.
- 30 d) Combinaisons de deux ou plus des additifs ci-dessus.

Des exemples d'inhibiteurs de rouille sont les suivants :

- a) Acides organiques et leurs esters, sels de métaux, anhydrides, par exemple la N-oléyl-sarcosine, le mono-oléate de sorbitanne, le naphtéate de plomb et l'anhydride dodécényl-succinique.
- 35 b) Matières azotées, par exemple :
  - 1) amines aliphatiques ou cycloaliphatiques, primaires,



secondaires ou tertiaires, et sels d'amines d'acides organiques ou minéraux, par exemple la morpholine, la stéarylamine et le caprylate de triéthanolamine.

- 2) Composés hétérocycliques, par exemple imidazoles et oxazolines.
- 5 c) Matières phosphorées, par exemple phosphates minéraux, acides phosphoniques et phosphates d'amines.
- d) Matières sulfurées, par exemple les dinonylnaphtalène-sulfonates de baryum.
- 10 e) Combinaisons de deux ou plus des additifs ci-dessus.

Des exemples d'agents destinés à améliorer l'indice de viscosité ou à abaisser le point d'écoulement sous les suivants :

Polyacrylates, polybutènes, polyvinyl-pyrrolidones.

- 15 Des exemples d'agents dispersants et détergents sont les suivants :

Sulfonates de métaux (Ca, Ba, Mg) et phénates, et polybuténylsuccinimides.

- 20 Des exemples d'additifs pour très hautes pressions et contre l'usure sont les suivants :

Composés sulfurés et/ou phosphorés et/ou halogénés, par exemple l'huile de spermaceti (blanc de baleine) sulfurée, le phosphate de tritolyle et les paraffines chlorées.

- 25 Des exemples de co-additifs pouvant être utilisés dans des produits aqueux et/ou à base d'un glycol et d'un éther glycolique sont des antioxydants, des inhibiteurs de rouille et de corrosion, des passivants de métaux, des additifs pour très hautes pressions et contre l'usure, des agents biocides, des agents de tamponnage et des agents antimousses.

- 30 Des exemples d'antioxydants sont le 2,6-di-tert-butyl-p-crésol et la phényl- $\alpha$ -naphtylamine.

- Des exemples d'inhibiteurs de corrosion et de rouille sont le nitrite de sodium, le benzoate de sodium, la morpholine, des savons d'amines, par exemple le sébacate de triéthanolamine
- 35 et le phosphate de triéthanolamine, l'hydrogénophosphate disodique, le sébacate disodique ainsi que des esters d'acides arylsulfonamido-carboxyliques.

Des exemples de passivants de métaux sont le benzotriazole et le mercaptobenzotriazole sodique.

Des exemples d'additifs pour très hautes pressions et contre l'usure sont les paraffines, l'huile de spermaceti sulfurée, les oléfines sulfurées, des esters partiellement éthoxylés et des polyglycols.

5 Des exemples d'agents de tamponnag sont le borax et la triéthanolamine.

Des exemples de biocides sont le 2,4,5-trichlorophénol, le sel sodique du 2,2'-dihydroxy-5,5'-dichlorodiphénylméthane et le sel sodique de l'orthophénylphénol.

10 Des exemples d'agents antimousses sont les silicones.

Les exemples qui suivent sont donnés pour décrire plus en détail la présente invention.

EXEMPLES 1 à 14 :

15 Tous les produits ont été préparés par la même méthode générale qui est décrite ci-après pour les bases de Mannich à partir de diamines secondaires, mais pour les produits obtenus à partir d'amines primaires, on n'a utilisé que la moitié de la quantité molaire de l'amine.

20 On mélange 23,82 parties de benzotriazole et 21,03 parties de diéthanolamine avec 75 parties d'éthanol, on ajoute 6 parties de formaldéhyde en solution aqueuse à 36% et on chauffe le mélange à l'ébullition, en maintenant le reflux pendant 8 heures (des amines à plus haut poids moléculaire nécessitent un temps de réaction pouvant s'élever jusqu'à 16 heures pour donner des rendements satisfaisants). Après refroidissement, on élimine le solvant dans le vide d'une trompe à eau puis on soumet le produit restant à 3 distillations azéotropiques successives avec chaque fois 50 parties d'éthanol, également dans  
25 le vide d'une trompe à eau, ce qui donne un rendement de 80% en 1-diéthanolaminométhyl-benzotriazole.

Lorsque les produits obtenus sont des matières solides, on les recristallise au mieux dans de l'acétate d'éthyle.

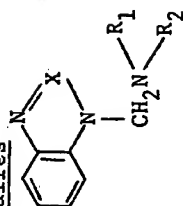
Les produits obtenus sont principalement substitués sur l'azote 1, mais la spectroscopie RMN protonique montre  
35 qu'il y a dans ces produits un certain degré variable (pouvant atteindre 20%) de substitution sur l'atome d'azote 2.

On a préparé par le même procédé divers autres composés de formule I ou IA, les détails de ces autres exemples étant indiqués dans les tableaux suivants I, II et III.

Voir tableaux pages suivantes

T A B L E A U I

Bases de Mannich d'amines secondaires

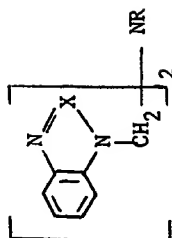


Composé	X	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Rendement (%)	Etat du produit	P.F./P.E.	ANALYSE (%)			
							C	H	N	
1	N	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	80	Solide	52°-54°C.	C 55.93 T 55.56	6.78 6.88	23.73 23.55	
2	CH	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	72	Solide	90°-91°C.	C 61.28 T 61.24	7.23 7.37	17.87 17.60	
3	N	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	-CH <sub>3</sub>	95	Sirupeux	-	C 58.25 T 58.20	6.80 6.49	27.18 27.98	
4	CH	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	-CH <sub>3</sub>	62	Solide	79°-80°C.	C 64.39 T 64.10	7.32 7.42	20.49 20.21	
5	N	-CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	-CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	71	Huileux	126°/0.4 mm	C 68.42 T 68.19	7.01 7.27	24.56 24.83	
6	CH	-CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	-CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	91	Huileux	-	C 74.01 T 73.38	7.49 7.67	18.50 18.76	

\* C= Calculé  
T= Trouvé

T A B L E A U    II

Bases de Mannich d'amines primaires

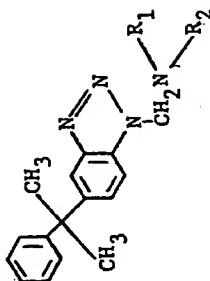


Composé	X	R	Rendement (%)	Etat du produit	P.F./P.E.	Analyse			
						C	H	N	
7	N	-C <sub>18</sub> H <sub>35</sub>	90	Cireux	-	C 72.59 T 72.21	8.88 9.12	18.53 18.46	
8	CH	-C <sub>18</sub> H <sub>35</sub>	95	Sirupeux	-	pureté de	90% seulement		
9	N	-CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	76	Solide	114°-115°C	C 63.95 T 63.91	5.33 5.48	30.72 30.84	
10	CH	-CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	82	Solide	111°-112°C	C 71.92 T 72.12	5.99 6.23	22.08 22.09	
11	N	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>	75	Solide	98°-100°C*	C 61.54 T 60.56	5.98 5.99	27.92 27.57	
12	CH	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>	68	Solide	120°-121°C	C 74.01 T 73.88	7.49 7.67	18.50 18.76	

\* Recristallisé dans l'éthanol.

TABLEAU III

Bases de Mannich d'amines secondaires et d'un dérivé du benzotriazole



Composé	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Rendement (%)	Etat du produit	P.F./P.E.	Analyse (%)			
						C	H	N	
13	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	91	Sirupeux	-	76.19	8.99	14.81	
						75.88	9.02	14.80	
14	"C <sub>13</sub> H <sub>27</sub> "	"C <sub>13</sub> H <sub>27</sub> " *	91	Sirupeux	-	80.00	11.35	8.89	
						79.61	11.35	8.94	

\* Constitution moyenne des radicaux alkyles du produit "Kemamine S650" de Humko Chemical Products.

## EXEMPLES 15 à 22 :

On plonge totalement un échantillon de cuivre poli de 7,6 x 1,3 x 0,16 cm dans 50 ml d'une huile de machine aromatique contenant 50 parties par million de soufre élémentaire et 0,05% en poids du produit de l'exempl 5, et on le soumet à l'essai de corrosion de l'American Standard, Méthode d'essai D-130), pendant 3 heures à la température de 100°C.

L'essai terminé, on retire l'échantillon de l'huile, on le lave et on le sèche et on examine visuellement la corrosion.

Le tableau IV ci-après donne les évaluations d'après l'ASTM pour cet essai ainsi que pour des essais effectués avec les produits des exemples 6, 7, 8, 9, 10, 11 et 12. La note ASTM 4 indique un fort ternissement et la note 1 un léger ternissement seulement.

Voir tableau IV page suivante

TABLEAU IV

Exemple	Ingrédient actif	Evaluation d'a- près l'ASTM
15	Produit de l'exemple 5	1b
16	Produit de l'exemple 6	2c (solubilité < 0,05 p/p)
17	Produit de l'exemple 7	1b
18	Produit de l'exemple 8	1b
19	Produit de l'exemple 9	1b
20	Produit de l'exemple 10	1b
21	Produit de l'exemple 11	1b
22	Produit de l'exemple 12	1b



## EXEMPLE 23 :

Des échantillons de métaux représentatifs de ceux qui se trouvent dans les systèmes de refroidissement de moteurs à combustion interne sont entièrement plongés dans une solution d'essai aérée pendant 2 semaines à la température de 82°C, et l'effet d'inhibition de la corrosion exercé par la solution est évalué d'après les pertes de poids subies par les échantillons.

- L'appareil utilisé est représenté par la figure unique du dessin annexé. Cet appareil comporte:
- un récipient de "culture" de 1000 ml,
  - un couvercle à brides portant plusieurs tubulures,
  - un condenseur à reflux refroidi à l'eau, s'adaptant au couvercle,
  - un tube d'arrivée de gaz à tête frittée de porosité n° 2, s'adaptant à l'une des tubulures de couvercle,
  - un débitmètre permettant de régler le débit d'aération à  $100 \pm 15$  ml par minute,
  - un thermomètre de 5 à 105°C s'adaptant à l'une des tubulures du couvercle,
  - une bouteille d'air comprimé,
  - un bain d'eau maintenant une température de  $82 \pm 2^\circ\text{C}$ ,
  - une plaque métallique permettant de placer 6 récipients dans le bain d'eau.

- Les échantillons de métaux de 50 x 25 mm, avec un trou central de 6 mm, sont les suivants :
- 1) Acier: acier EUA SAE 1020 laminé à froid.
  - 2) Cuivre: type ETP ou STP des spécifications EUA pour feuilles, plaques ou barres de cuivre laminées, ASTM B 152,
  - 3) Laiton: alliage n° 8 des spécifications EUA pour plaques, feuilles, bandes ou barres de laiton laminées, ASTM B 36, SAE 70C.
  - 4) Soudure: alliage 30A ou 30B de l'ASTM B 32.
  - 5) Aluminium: aluminium coulé: alliage SC 64C de l'ASTM B 179, SAE 329.
  - 6) Fonte: alliage du N°120 de l'ASTM 159, SAE 120.

Tous les échantillons de métaux sont énergiquement frottés avec de la pierre ponce et une brosse à poils raides humides pour être bien nettoyés; puis ils sont rincés

à l'eau froide et ensuite à l'acétone, séchés et pesés.

Ils sont ensuite montés sur une vis en laiton entourée d'un manchon isolant à paroi mince pouvant glisser facilement dans le trou central des échantillons, étant séparés  
5 les uns des autres par des cales d'espacement cylindriques de 5 mm de longueur, 11 mm de diamètre extérieur et 6 mm de diamètre intérieur. A chaque extrémité du montage est fixé un bras en laiton de 50 x 25 mm, découpé dans une plaque de laiton de 1,5 mm, avec un trou de 6 mm de diamètre vers l'une de ces extrémités,  
10 le grand axe de ces pièces de laiton étant orienté dans la même direction que celui des échantillons (voir la figure unique du dessin annexé).

Les échantillons et les pièces de laiton sont montés dans l'ordre suivant (voir le dessin) : bras de laiton, cuivre,  
15 soudure, laiton, acier, fonte, aluminium coulé, bras de laiton. Les cales d'espacement en forme de rondelles placées entre les bras de laiton et les échantillons voisins, ainsi qu'entre les échantillons de laiton et d'acier, sont en une matière isolant, celles entre les échantillons de laiton, de soudure et de cuivre  
20 sont en laiton, et celles entre les échantillons d'acier, d'aluminium et de fer sont en acier.

L'assemblage des bras, des rondelles d'écartement et des échantillons est serré au moyen d'un écrou en laiton pour assurer que les trois échantillons de chaque partie soient en  
25 bon contact électrique mutuel.

On prépare par ailleurs le produit antigel suivant :

monoéthylène-glycol	92,8% en poids
triéthanolamine	2,9% en poids
30 acide phosphorique (densité=1,75)	1,1% en poids
composé de l'exemple 1	0,2% en poids
borax	3,0% en poids

et on dilue 1 partie en poids de ce produit avec 2 parties d'eau.

35 On met dans le récipient 750 ml de ce produit antigel dilué, on plonge le récipient dans le bain d'eau à la température de  $82 \pm 2^\circ\text{C}$  et on règle la débit d'aération à  $100 \pm 15$  ml par minute.

- On poursuit l'essai pendant 336 heures, soit 2 semaines, puis on retire les échantillons et on les démonte et on les lave individuellement à l'eau courant, tout en les brossant pour enlever les produits de corrosion peu adhérents, 5 les matières plus adhérentes étant éliminées de la manière suivante :

Fer et acier.

Ces échantillons sont plongés pendant 1 minute dans une solution à 50% d'HCl, contenant 1% d'hexamine.

10 Cuivre et laiton.

Ces échantillons sont plongés pendant 30 secondes dans une solution à 50% d'HCl.

Aluminium.

- 15 L'échantillon est plongé pendant 5 minutes dans une solution à 2% d'acide chromique et 5% de  $H_3PO_4$ , à la température de 80°C.

Soudure.

L'échantillon est plongé pendant 5 minutes dans une solution bouillante à 1% d'acide acétique.

- 20 Le nettoyage final de tous les échantillons se fait par frottement avec une brosse humide, puis les échantillons sont rincés à l'acétone, séchés et pesés.

Les échantillons sont considérés comme ayant satisfait à cet essai si leurs pertes de poids sont inférieures.

- 25 aux valeurs suivantes :

	acier	2,0 mg/6,45 cm <sup>2</sup>
	fonte	2,0 mg/6,45 cm <sup>2</sup>
	soudure	4,0 mg/6,45 cm <sup>2</sup>
	cuivre	2,0 mg/6,45 cm <sup>2</sup>
30	laiton	2,0 mg/6,45 cm <sup>2</sup>
	aluminium coulé	7,0 mg/6,45 cm <sup>2</sup>

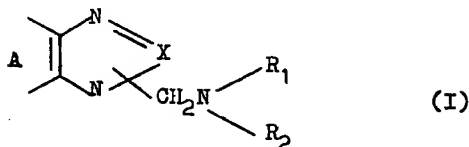
- Les résultats obtenus sont groupés dans le tableau V, qui donne aussi à titre comparatif les résultats d'essais effectués avec le benzotriazole et le 5-méthyl- 35 benzotriazole comme ingrédients actifs.

T A B L E A U    V

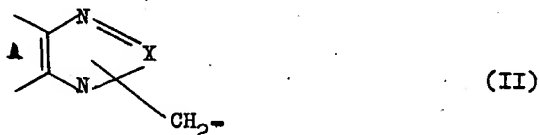
Exemple	Ingrédient actif	Variation de poids des échantillons (mg/6,45 cm <sup>2</sup> )				
		Cu	Laiton	Soudure	Acier	Al
-	benzotriazole	-0,09	-0,96	-0,14	-0,65	-0,81
-	5-methyl-benzotriazole	-0,07	+0,14	-0,09	-0,63	-1,84
23	produit de l'exemple 1	-0,14	-0,02	+0,37	-0,47	-0,83
						-0,64

## REVENDECATIONS

## 1.- Les composés de formule générale



- 5 dans laquelle X représente N ou CR, R étant l'hydrogène ou un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, A un radical benzénique ou naphthalénique, sans substituants ou substitué par un ou plusieurs radicaux alkyles en C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, ou aralkyles en C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub>, et R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub>, identiques ou différents, sont chacun un radical R<sub>3</sub>O[(alkylène)O]<sub>x</sub>- (alkylène), R<sub>3</sub> étant l'hydrogène ou un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, "alkylène" une chaîne alkylène droite ou ramifiée en C<sub>2</sub> ou C<sub>3</sub> et x le nombre 0, 1, 2, 3 ou 4; un radical alcényle en C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> ou un radical cyanoalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>; ou bien R<sub>1</sub> a la signification ci-
- 10 dessus et R<sub>2</sub> est l'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, aryle en C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>, cycloalkyle en C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub> ou aralkyle en C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub> ou encore un radical hétérocyclique ou un radical



20

A et X ayant les significations ci-dessus.

2.- Composé selon la revendication 1 dans lequel X est un atome d'azote et A un radical benzénique.

25 3.- Composé selon 1 ou 2, dans lequel le substituant de l'atome d'azote constitue une fonction polaire.

4.- Composé selon la revendication 3, dans lequel l'un au moins des radicaux R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> est un radical R<sub>3</sub>O[(alkylène)O]<sub>x</sub>-alkylène, R<sub>3</sub> et x ayant les mêmes significations que dans la revendication 1.

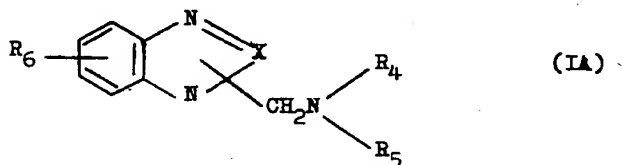
30 5.- Composé selon la revendication 4, dans lequel R<sub>3</sub> est l'hydrogène et x est nul.

6.- Composé selon l'une quelconque des

revendications précédentes, dans lequel A est un radical benzénique sans substituants ou substitué par un groupe méthyle ou diméthylbenzyle et  $R_1$  et  $R_2$ , identiques ou différents, sont chacun un radical  $R_3O[(alkylène)O]_x alkylène$ , ou bien  $R_1$  est un tel radical et  $R_2$  l'hydrogène ou un groupe alkyle en  $C_1-C_4$ ,  $R_3$  étant l'hydrogène ou un groupe alkyle en  $C_1-C_4$ , et x le nombre 0.

7.- Composés de formule générale

10



dans laquelle X a la signification indiquée dans la revendication 1,  $R_4$  et  $R_5$ , qui peuvent être identiques ou différents, représentent chacun un radical alkyle en  $C_1-C_{20}$ , un radical aryle en  $C_6-C_{10}$ , un radical cycloalkyle en  $C_3-C_{12}$ , un radical aralkyle en  $C_7-C_9$  ou un radical hétérocyclique, et  $R_6$  représente un radical aralkyle en  $C_7-C_9$ .

8.- Composé selon la revendication 7, dans lequel  $R_6$  est un radical  $\alpha, \alpha$ -diméthylbenzyle.

20 9.- Composé selon la revendication 7 ou 8, dans lequel X est un atome d'azote.

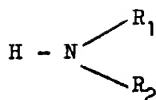
10.- Composé selon l'une quelconque des revendications 7 à 9, dans lequel  $R_4$  et  $R_5$  sont des radicaux alkyles en  $C_1-C_{12}$  identiques ou différents.

25 11.- Procédé de préparation des composés de formule I ou IA selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'on fait réagir un composé de formule

30



en particulier le benzotriazole, avec le formaldéhyde et avec une amine de formul



(IV)

12.- Composition comprenant un fluide fonctionnel et, comme passivant pour métaux, un composé de formule I selon la revendication 1, en particulier dans une proportion de 0,001 à 5% du poids total de la composition.

13.- Composition selon la revendication 12, dans laquelle le fluide fonctionnel est un lubrifiant à base d'une huile minérale ou d'un ester carboxylique synthétique, un fluide hydraulique à base d'une huile minérale, un ester de l'acide phosphorique, un mélange d'un polyglycol et d'un éther polyglycolique ou un milieu aqueux glycolique, une émulsion huile-dans-l'eau ou eau-dans-huile, un liquide pour le travail des métaux à base d'une huile minérale ou d'un milieu aqueux ou bien un produit antigel glycolique aqueux.

14.- Composition selon la revendication 12 ou 13, dans laquelle le fluide fonctionnel est à base aqueuse et le composé de formule I porte un substituant polaire sur l'atome d'azote de l'hétéro-cycle.

15.- Composition selon la revendication 14, dans laquelle, dans le composé de formule I, l'un au moins des radicaux  $\text{R}_1$  et  $\text{R}_2$  est un radical  $\text{R}_3\text{O}[(\text{alkylène})\text{O}]_x\text{-alkylène}$ ,  $\text{R}_3$  et  $x$  ayant les significations définies à la revendication 1.

16.- Composition selon la revendication 15, dans laquelle, dans le composé de formule I,  $\text{R}_3$  est l'hydrogène et  $x$  le nombre 0.

17.- Composition selon la revendication 14, dans laquelle, dans le composé de formule I, A est un radical benzénique, sans substituants ou substitué par un groupe méthyl ou diméthylbenzyle et  $\text{R}_1$  et  $\text{R}_2$ , identiques ou différents, sont chacun un radical  $\text{R}_3\text{O}[(\text{alkylène})\text{O}]_x\text{-alkylène}$ , ou bien  $\text{R}_1$  est un tel radical et  $\text{R}_2$  l'hydrogène ou un radical alkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_4$ , tandis que  $\text{R}_3$  est l'hydrogène ou un radical alkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_4$  et  $x$  le nombre 0.

18.- Composition selon la revendication 12 ou 13, dans laquelle le fluide fonctionnel est à base d'huile et les substituants  $R_1$  et  $R_2$  du composé de formule I sont tous deux des groupes non polaires.

5 19.- Composition comprenant un fluide fonctionnel et, comme passivant pour métaux, un composé de formule IA selon la revendication 7, en particulier dans une proportion de 0,001 à 5% du poids total de la composition.

10 20.- Composition selon la revendication 19, dans laquelle le fluide fonctionnel est un lubrifiant à base d'un huile minérale ou d'un ester carboxylique synthétique, un fluide hydraulique à base d'une huile minérale, un ester de l'acide phosphorique, un mélange d'un polyglycol et d'un éther polyglycolique, un milieu glycolique aqueux, une émulsion huile-dans-  
15 l'eau ou eau-dans-huile, un liquide pour le travail des métaux à base d'une huile minérale ou d'un milieu aqueux, ou bien un produit antigel glycolique aqueux.

21.- Composition selon la revendication 19, dans laquelle le fluide fonctionnel est à base d'huile.

20 22.- Composition selon la revendication 21, dans laquelle, dans le composé de formule IA,  $R_4$  et  $R_5$  sont chacun un radical alkyle en  $C_1-C_{12}$ .

23.- Composition selon l'une quelconque des revendications 12 à 22, caractérisée en ce qu'elle contient aussi un ou plusieurs co-additifs.